



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05170875 A

(43) Date of publication of application: 09 . 07 . 93

(51) Int. Cl.

C08G 59/24
C08G 59/62
C08K 3/00
C08L 63/00

(21) Application number: 03340985

(22) Date of filing: 24 . 12 . 91

(71) Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(72) Inventor: URAGAMI TATSUNOBU
YAMAGUCHI KEISABURO
YAMAGUCHI TERUHIRO

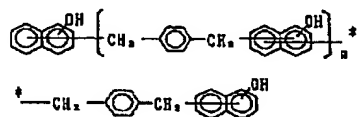
(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

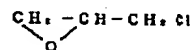
PURPOSE: To obtain a composition excellent in heat resistance, moisture resistance, adhesiveness, mechanical properties and workability by incorporating specified curing agents into an epoxy resin made by reacting a naphtholaralkyl resin with epichlorohydrin.

CONSTITUTION: An epoxy resin composition containing an epoxy resin and curing agents, wherein the epoxy resin is one obtained by reacting a naphtholaralkyl resin of formula I with epichlorohydrin of formula II and the curing agents are a naphtholaralkyl resin of formula I and a phenol- dichloropentadiene resin of formula III or a phenolaralkyl resin of formula IV. In the formulas, n is 0 to 100; r is 0 to 10; and R₁ is H, 1-9C alkyl or phenyl.

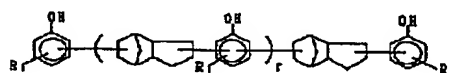
COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



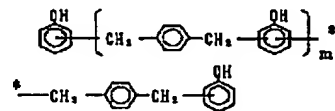
I



II



III



IV

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 7 0 8 7 5

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 7 月 9 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08G 59/24	NHQ	8416-4J		
59/62	NJR	8416-4J		
C08K 3/00	NKT	7167-4J		
C08L 63/00	NJR	8830-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 3 4 0 9 8 5
(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 12 月 24 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 1 2 6
三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
(72) 発明者 浦上 達宣
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地
三井東圧化学株式会社内
(72) 発明者 山口 桂三郎
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地
三井東圧化学株式会社内
(72) 発明者 山口 彰宏
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地
三井東圧化学株式会社内
(74) 代理人 弁理士 最上 正太郎

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

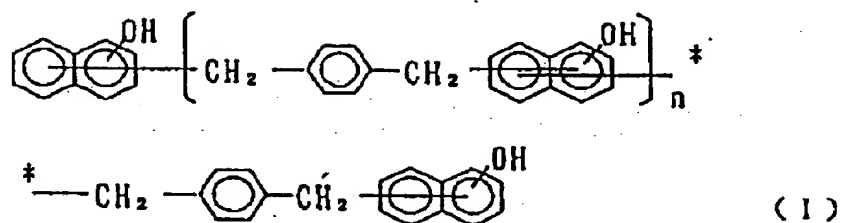
【目的】 耐熱性及び耐湿性を同時に満足し、機械的物性が良好で、封止剤に使用した場合に、耐クラック性に優れたエポキシ樹脂を提供する。

【構成】 ナフトールアラルキル樹脂に、エピクロルヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂及び硬化剤ナフトールアラルキル樹脂並びに他の硬化剤フェノールージシクロペンタジエン樹脂又はフェノールアラルキル樹脂からなるエポキシ樹脂組成物。又は、これらエポキシ樹脂、併用する硬化剤及び無機充填剤からなるエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂および硬化剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物において、

(A) エポキシ樹脂成分として、一般式 (I) (化1) 【化1】



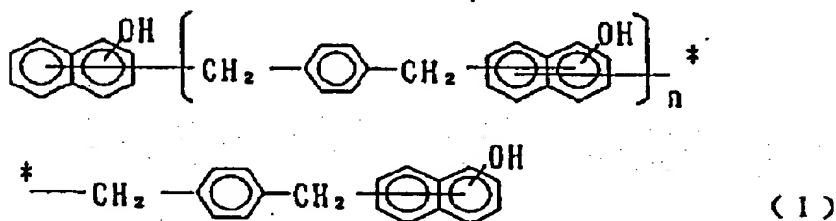
(但し、式中nは0~100までの整数を示す。) で表されるナフトールアララルキル樹脂に、式 (I I) (化

2) 【化2】



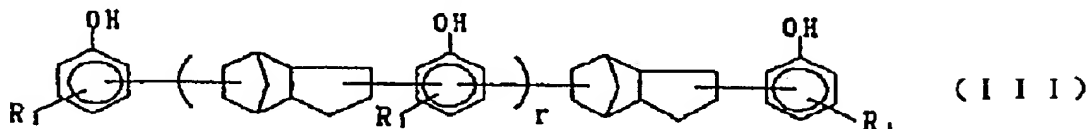
で表されるエピクロルヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂、

(B) 硬化剤として、(a) 一般式 (I) (化3) 【化3】



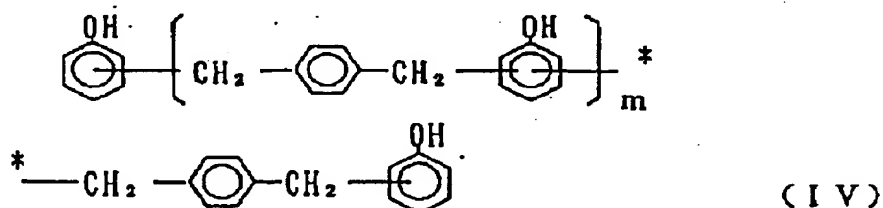
(但し、式中nは0~100までの整数を示す。) で表されるナフトールアララルキル樹脂および、(b) 一般式

(I I I) (化4) 【化4】



(但し、式中rは0~10の整数を示し、R₁は水素原子、炭素数1~9のアルキル基、またはフェニル基を示す。) で表されるフェノールジシクロペンタジエン樹

脂、あるいは一般式 (I V) (化5) 【化5】



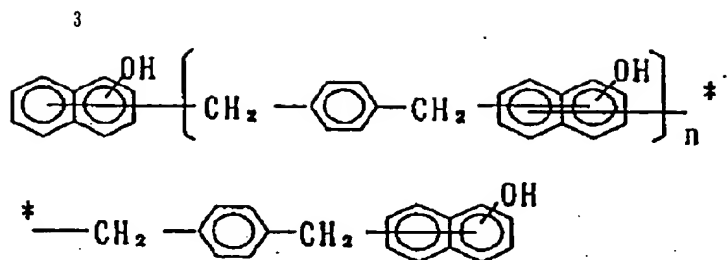
(但し、式中mは0~100の整数を示す。) で表されるフェノールアララルキル樹脂、

含有してなるエポキシ樹脂組成物において、

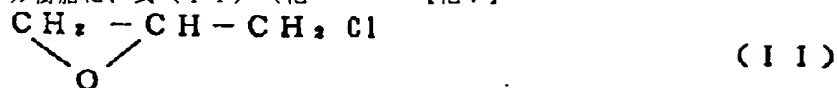
(A) エポキシ樹脂成分として、一般式 (I) (化6) 【化6】

より得られるエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂、硬化剤および無機充填剤を

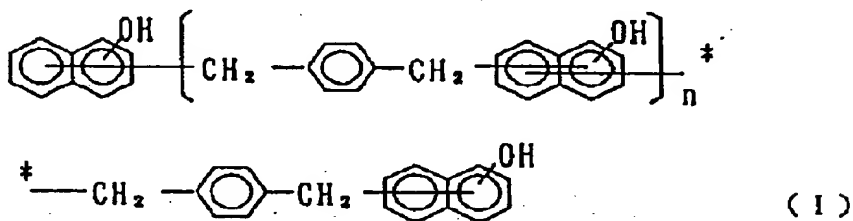


(但し、式中nは0～100までの整数を示す。) で表 10 7)
されるナフトールアラルキル樹脂に、式 (I I) (化 【化7】



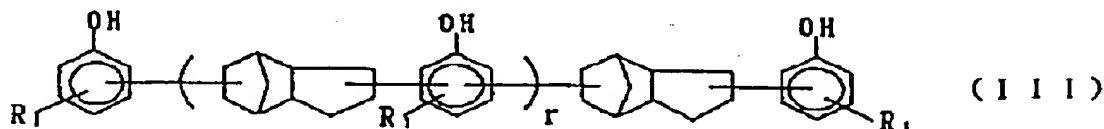
で表されるエピクロルヒドリンを反応させて得られるエ
ポキシ樹脂、

(B) 硬化剤として、(a) 一般式 (I) (化8)
【化8】



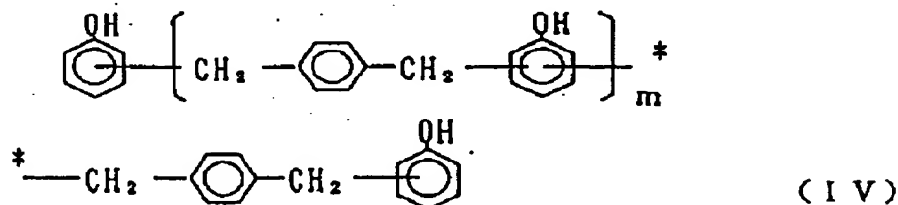
(但し、式中nは0～100までの整数を示す。) で表
されるナフトールアラルキル樹脂および、(b) 一般式

(I I I) (化9)
【化9】



(但し、式中rは0～10の整数を示し、R₁ は水素原
子、炭素数1～9のアルキル基、またはフェニル基を示
す。) で表されるフェノール-ジシクロペンタジエン樹

脂、あるいは一般式 (I V) (化10)
【化10】



(但し、式中mは0～100の整数を示す。) で表され
るフェノールアラルキル樹脂、

(C) 無機充填剤、

を用いて得られるエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規にして有用なエポ
キシ樹脂組成物に関する。更に詳細には、耐熱性、耐湿

性、接着性、機械的性質および作業性に優れる注型、積
層、接着、成形、封止、複合材等の用途に適したエポキ
シ樹脂組成物に関するものであり、実際に利用され得る
ものとして具体的に例示すれば、半導体集積回路 (I
C) の封止用成形材料等に関するものである。

【0002】

【従来の技術および問題点】 かかる用途におけるエポキ
シ樹脂組成物において、従来用いられてきたエポキシ樹

脂、あるいは硬化剤は数多くある。例えば、エポキシ樹脂の典型としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から得られる液状～固形の各種エポキシ樹脂、ノボラック樹脂から得られるエポキシ樹脂等があり、また高耐熱性エポキシ樹脂としては4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)から得られるエポキシ樹脂等がある。

【0003】また、硬化剤の典型としてはジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等の脂肪族または芳香族アミン化合物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸等の酸無水物、フェノールノボラック等のフェノール樹脂、その他ポリアミド、変成ポリアミン類、イミダゾール類等である。これらのエポキシ樹脂および硬化剤を、各用途により様々な組合せで硬化させ、さらには無機充填剤を用いて樹脂組成物として利用してきた。

【0004】しかしながら、これら従来用いられてきたエポキシ樹脂や硬化剤を用いて得られるエポキシ樹脂組成物は性能的に一長一短があり、各利用分野における技術の向上に伴って必然的に要求される高い水準の性能を満足し得るものとは言い難い。

【0005】すなわち、耐熱性、耐湿性、機械的強度等、各性能がバランス良く高い水準にあり、さらには作業性においても優れるエポキシ樹脂が求められるようになってきており、例えば従来オ-クレゾールノボラックから得られるエポキシ樹脂とフェノールノボラックの組合せが多く用いられてきたが、この組合せから得られるエポキシ樹脂組成物は、機械的強度は比較的高い水準にあるが、耐湿性に問題があるため、近年の各産業の発達により、耐湿性の悪さに起因するクラックの発生、発生熱量の増大による耐熱性の不足等、最終的な製品の信頼性に関わる問題が指摘されている。

【0006】この様な問題に対して、近年、エポキシ樹脂組成物の耐熱性の向上や耐湿性を向上させる目的で幾つかのエポキシ樹脂、硬化剤が提案されている。例えば、硬化剤として4, 4'-ジアミノジフェニルメタンや4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを用いたり、あるいはエポキシ主剤としてそれらのエポキシ化物を用いることにより、高耐熱性のエポキシ樹脂組成物を得ることができることは既に公知である。しかしながら、これらは構造的に耐湿性に劣るものとなり、問題の解決にはなっていない。

【0007】また、本発明に用いられる(a)一般式(I)で表されるナフトールアラルキル樹脂を硬化剤に

用いるエポキシ樹脂組成物(特公昭48-1096

0)、(b)一般式(III)で表されるフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂を硬化剤に用いるエポキシ樹脂組成物(特開昭61-250300、61-250301)、(c)一般式(IV)で表されてるフェノールアラルキル樹脂を硬化剤に用いるエポキシ樹脂組成物(三井東圧化学製:商品名 ミレックスXL225)等が耐湿性に優れるものとして見出されており、特に

(a)の一般式(I)で表されるナフトールアラルキル樹脂、(b)の一般式(III)で表されるフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂を用いて得られるエポキシ樹脂組成物は、耐熱性においても非常に優れた性能を示すものであるが、(a)の一般式(I)で表されるナフトールアラルキル樹脂は性能的には優れているものの、樹脂の熔融粘度が高いため、使用時には過剰な加熱、あるいは本来不要な溶剤を使用しなければ配合、混練等の作業が困難であり、(b)の一般式(III)で表されるフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂は、耐熱性、耐湿性は優れるが、若干機械的な物性に劣り、(c)の一般式(IV)で表されてるフェノールアラルキル樹脂は耐湿性、機械的物性は優れるが耐熱性に劣るという、それぞれの欠点がある。

【0008】また、主剤となるエポキシ樹脂の持つ特性により、最終的に得られる樹脂組成物の性能も左右されてしまうものである。このため、これらの硬化剤を用いることによる耐湿性や耐熱性の向上は、各産業分野の技術の発達、それに伴う要求性能に必ずしも充分に応え得るものであるとは言えない。また、製品の小型化、高集積化により必然的に薄層化が求められる樹脂部は、より一層の冷熱変化に対する強さが求められ、熱膨張係数の低下、冷熱変化における低歪化等も要求されており、エポキシ主剤および硬化剤の改良が強く求められている。

【0009】

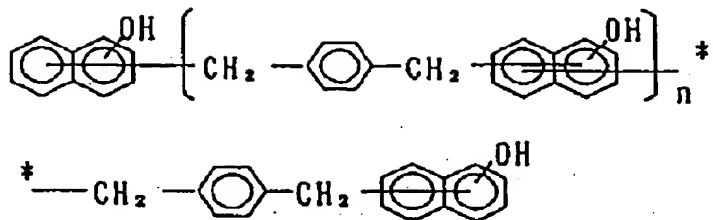
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、耐湿性、耐熱性、接着性、機械的強度および作業性等の性能のバランスの優れたエポキシ樹脂組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、エポキシ樹脂および硬化剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物において、

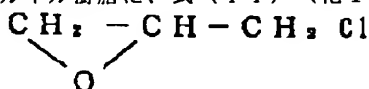
(A)エポキシ樹脂成分として、一般式(I)(化11)

【化11】



(I)

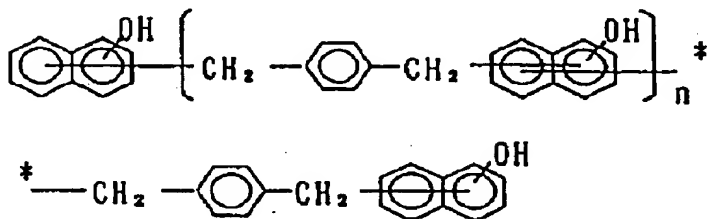
(但し、式中nは0~100までの整数を示す。)で表されるナフトールアラルキル樹脂に、式(II)(化10)【化12】



(II)

で表されるエピクロロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂、

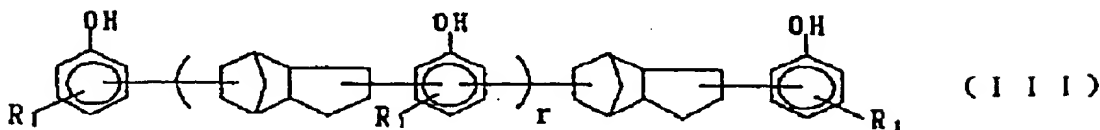
(B) 硬化剤として、(a) 一般式(I)(化13)【化13】



(I)

(但し、式中nは0~100までの整数を示す。)で表されるナフトールアラルキル樹脂および、(b) 一般式

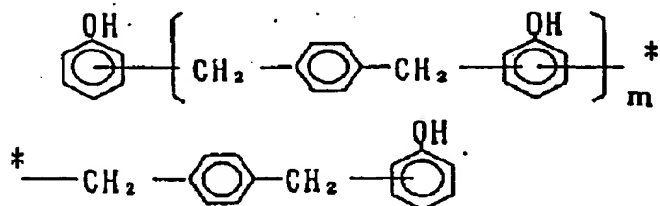
(III)(化14)【化14】



(III)

(但し、式中rは0~10の整数を示し、R₁は水素原子、炭素数1~9のアルキル基、またはフェニル基を示す。)で表されるフェノール-ジシクロペンタジエン樹

脂、あるいは一般式(IV)(化15)【化15】

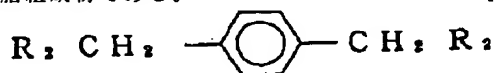


(IV)

(但し、式中mは0~100の整数を示す。)で表されるフェノールアラルキル樹脂、

を併用して用いることにより得られる耐熱性、耐湿性、接着性、機械的性質および作業性に優れたエポキシ樹脂組成物であり、さらに無機充填剤をも含有してなるエポキシ樹脂組成物である。

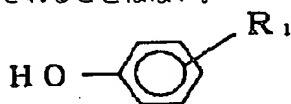
【0011】本発明においてエポキシ樹脂原料あるいは硬化剤として用いられるナフトールアラルキル樹脂は、特公昭47-15111、特願平3-165923により製造される。このナフトールアラルキル樹脂は、一般式(V)(化16)【化16】



(V)

(式中、R₁ はハロゲン原子、水酸基、または炭素数 1 ~ 4 の低級アルコキシ基を示す。) で表されるアラルキルハライド、またはアラルキルアルコール誘導体に、酸触媒の存在下において、1. 1 倍モル以上の α-ナフトール、または β-ナフトールを反応させ、必要により未反応ナフトールを留去することにより得ることができる。

【0012】本発明において、一般式 (I) のナフトールアラルキル樹脂をエポキシ化する方法は、特開平 3 - 9 0 0 7 5 によって示されているように公知慣用の方法が用いられる。すなわち、ナフトールアラルキル樹脂と、そのヒドロキシル基に対して 1 ~ 2 0 倍モル、好ましくは 2 ~ 1 0 倍モル、さらに好ましくは 3 ~ 8 倍モルのエビハロヒドリンを塩基の存在下において反応させるものであり、反応形態としては例えば 1 0 0 ~ 1 1 5 °C に加熱されたナフトールアラルキル樹脂とエビハロヒドリンとの混合物に水酸化ナトリウム水溶液を滴下していく方法が挙げられるが、その他の方法を用いることもできる。また、反応の際 4 級アンモニウム塩等の相関移動触媒を用いることも制限されることはない。



(但し、式中 R₁ は水素原子または炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を示す。) で表されるフェノールまたは、アルキルフェノールを 1 ~ 2 0 モル反応させることにより得ることができる。この時、無触媒で高温、高圧下において反応を行う方法では、得られる樹脂は完全な交互共重合とはならない可能性があること、またルイス酸触媒、特に三ふっ化ほう素およびその錯体を用いる方法では、反応容器の材質、樹脂中への触媒の混入、樹脂の水洗後の排水の無公害化等の問題があることから、本反応では、これらの問題を解決した技術、特願平 2 - 2 9 1 8 7 2、2 - 2 9 1 8 7 3、2 - 2 9 5 4 8 9、2 - 2 9 5 4 9 0 によりアルカンスルホン酸、パーフルオロアルカンスルホン酸、パーフルオロアルカンスルホン酸型イオン交換樹脂、スルホン酸型強酸性イオン交換樹脂を触媒として製造されることが望ましい。

【0015】同様に本発明において用いられるフェノールアラルキル樹脂は、特公昭 4 7 - 1 5 1 1 1、特願昭 6 2 - 7 0 2 8 2 等により製造される。すなわち前述のナフトールアラルキル樹脂と同様に、一般式 (I I I) で表されるアラルキルハライド、またはアラルキルアルコール誘導体に、酸触媒の存在下において、1. 1 倍モル以上のフェノール類を反応させ、必要により未反応フェノール類を留去することにより得ることができる。

【0016】本発明において用いられるエポキシ樹脂と硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基に対し、硬化剤中のヒドロキシル基がほぼ当量になるように用い

【0013】本発明における硬化剤は、二種類のフェノール樹脂を併用するものであるが、その使用法は単に硬化時に同時に配合する方法でも良いが、好ましくはあらかじめ任意の割合で均一に混練された物を用いる方がより好ましい。すなわち、一般式 (I) で表されるナフトールアラルキル樹脂および、一般式 (I I I) に示されるフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂あるいは一般式 (I V) に示されるフェノールアラルキル樹脂を混合することにより、熔融粘度が下がり、前記各性能において優れる他、作業性における優位さをも達成することができるものである。

【0014】また、その他の硬化剤として使用されるフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂は、特公昭 4 1 - 1 4 0 9 9、特開昭 4 7 - 3 5 0 0 0、6 1 - 1 6 8 6 2 4、6 2 - 4 7 2 0、6 3 - 9 9 2 2 4、米国特許 3、3 3 6、3 9 8 等により公知であり、これらの方法によれば、ジシクロペンタジエン 1 モルに対し、一般式 (V I) (化 1 6)

【化 1 7】

(V I)

る。すなわちエポキシ基 1 当量に対し、硬化剤中のヒドロキシル基が 0. 5 ~ 1. 5 当量、好ましくは 0. 8 ~ 1. 2 当量の範囲になるように調整される。また、本発明において用いられる硬化剤の、ナフトールアラルキル樹脂とフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂またはフェノールアラルキル樹脂との比は、任意の割合を選ぶことができるが、ナフトールアラルキル樹脂が 9 5 重量% を越えるとその熔融粘度が上がり、また 5 重量% 以下となると、その性能があまり発揮されなくなるため、硬化剤中に占めるナフトールアラルキル樹脂の割合は、5 重量% ~ 9 5 重量% の範囲にあることが好ましいが、この比の選択は、使用目的における要求される性能を鑑みて判断すればよい。

【0017】さらに、本発明のエポキシ樹脂には無機充填剤を配合して用いることができる。使用される無機充填剤としてはシリカ、アルミナ、窒化珪素、炭化珪素、タルク、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレイ、チタンホワイト等の粉体、ガラス繊維、カーボン繊維、等の繊維体が例示される。これらの中で熱膨張率と熱伝導率の点から、結晶性シリカおよび/または溶融性シリカが好ましい。更に樹脂組成物の成形時の流動性を考えると、その形状は球形、または球形と不定型の混合物が好ましい。無機充填剤の配合量は、エポキシ樹脂および硬化剤の総重量に対して 1 0 0 ~ 9 0 0 重量% であることが必要であり、好ましくは 2 0 0 ~ 6 0 0 重量% である。

【0018】また本発明においては、機械的強度、耐熱性の点から各種の添加剤をも配合することが望ましい。すなわち樹脂と無機充填剤との接着性向上の目的でカップリング剤を併用することが好ましく、かかるカップリング剤としてはシラン系、チタネート系、アルミネート系、およびジルコアルミネート系等のカップリング剤が使用できる。その中でもシラン系カップリング剤が好ましく、特にエポキシ樹脂と反応する官能基を有するシラン系カップリング剤が最も好ましい。かかるシラン系カップリング剤の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノメチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができ、これらを単独、あるいは併用して使用することができる。これらのシラン系カップリング剤は、予め無機充填剤の表面に吸着あるいは反応により固定化されているのが好ましい。

【0019】本発明において、樹脂組成物を硬化させるにあたっては、硬化促進剤を使用することが望ましい。かかる硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-メチル-4-エチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等の有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン類、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7およびその誘導体がある。上記硬化促進剤は、単独で用いても2種類以上を併用してもよく、また、これら硬化促進剤の配合はエポキシ樹脂および硬化剤の合計量100重量部に対して0.01~10重量部の範囲で用いられる。

【0020】該樹脂組成物には、上記各成分の他、必要に応じて脂肪酸、脂肪酸塩、ワックスなどの離型剤、ブロム化合物、アンチモン、りん等の難燃剤、カーボンブラック等の着色剤、各種シリコンオイル等を配合し、混合、混練して成形材料とすることができる。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成は、面積%で示す。

【0022】合成例 1

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に α 、 α' -ジメトキシパーキシレン249g(1.5モル)と β -ナフトール648g(4.5モル)、トリフロロメタンスルホン酸0.45gを装入し、攪拌を行いながら150~160℃で4時間反応を行った。生成するメタノールは、順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応ナフトールを減圧蒸留により除去し、一般式(I)の構造を持つ465gの β -ナフトールアララルキル樹脂を得た。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成は、n=0が51.0%、n=1が25.7%、n=2が12.7%、n \geq 3が10.6%であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、232.5g/eqであった。また、軟化点は98℃であり、ICI溶融粘度(150℃)は10.2Poiseであった。

【0023】合成例 2

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に合成例1で製造したナフトールアララルキル樹脂150g、エピクロルヒドリン298.4g(3.23モル)を装入し、攪拌を行いながら115℃に加熱し、完全に溶解させた。引き続き攪拌を続けながら40%水酸化ナトリウム水溶液71.0gを2時間で滴下した。滴下中、反応温度は100~115℃に保ち、共沸されてくるエピクロルヒドリンは系内に戻し、水は系外へ除去した。40%水酸化ナトリウム水溶液の滴下が終了した後、水の留出がなくなるまで反応を続けた。反応終了後、室温まで冷却し副生した無機塩を濾過した。濾過液からエピクロルヒドリンを減圧蒸留し、ナフトールアララルキル樹脂の粗エポキシ化物を232.1g得た。この粗エポキシ化物を700gのメチルイソブチルケトンに溶解し、5%水酸化ナトリウム水溶液50gを加え、60℃において30分間攪拌した。静置した後下層にくる水層を排出し、有機層を1%りん酸2水素ナトリウム水溶液100gで中和した後100gの水で3回洗浄してメチルイソブチルケトンを減圧蒸留して除去した。このようにしてナフトールアララルキル樹脂の精エポキシ樹脂228.5gを得た。このもののエポキシ当量は303.7g/eqであり、軟化点は69℃であった。

【0024】合成例 3

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に α 、 α' -ジメトキシパーキシレン249g(1.5モル)と α -ナフトール432g(3.0モル)、トリフロロメタンスルホン酸0.15gを装入し、攪拌を行いながら150~160℃で4時間反応を行った。生成するメタノールは、順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応ナフトールを減圧蒸留により除去し、一般式(I)の構造を持つ454gの α -ナフトールアララルキル樹脂を得た。

13

高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成は、 $n=0$ が32.8%、 $n=1$ が23.5%、 $n=2$ が15.2%、 $n\geq 3$ が28.5%であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、234.1g/eqであった。また、軟化点は96℃であり、ICI溶融粘度(150℃)は14.7 Poiseであった。

【0025】合成例 4

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に合成例3で製造したナフトールアラルキル樹脂150g、エピクロルヒドリン296.4g(3.20モル)を装入し、攪拌を行いながら115℃に加熱し、完全に溶解させた。引き続き攪拌を続けながら40%水酸化ナトリウム水溶液70.5gを2時間で滴下した。滴下中、反応温度は100~115℃に保ち、共沸されてくるエピクロルヒドリンは系内に戻し、水は系外へ除去した。40%水酸化ナトリウム水溶液の滴下が終了した後、水の留出がなくなるまで反応を続けた。反応終了後、室温まで冷却し副生した無機塩を濾過した。濾過液からエピクロルヒドリンを減圧蒸留し、ナフトールアラルキル樹脂の粗エポキシ化物を229.7g得た。この粗エポキシ化物を700gのメチルイソブチルケトンに溶解し、5%水酸化ナトリウム水溶液50gを加え、60℃において30分間攪拌した。静置した後、下層にくる水層を排出し、有機層を1%りん酸2水素ナトリウム水溶液100gで中和した後、100gの水で3回洗浄してメチルイソブチルケトンを減圧蒸留して除去した。このようにしてナフトールアラルキル樹脂の精エポキシ樹脂228.5gを得た。このもののエポキシ当量は305.1g/eqであり、軟化点は66.5℃であった。

【0026】合成例 5

攪拌器、温度計、および冷却器を装着した反応装置にフェノール423g(4.5モル)とメタンスルホン酸0.45gを挿入し、40~50℃において攪拌を行いながら、ジシクロペンタジエン198g(1.5モル)を3.5時間で滴下した。同温度で1時間攪拌を続けた後、1時間で140℃まで昇温し、140~150℃で3時間反応を行った。反応終了後、未反応フェノールを減圧蒸留により除去し、一般式(1)の構造を持つ410gのフェノールジシクロペンタジエン樹脂を得た。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成は、 $n=0$ が49.7%、 $n=1$ が26.5%、 $n=2$ が10.8%、 $n\geq 3$ が13.0%であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、172.5g/eqであった。また、軟化点は121℃であり、ICI溶融粘度(150℃)は3.2 Poiseであった。

【0027】合成例 6

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に α 、 α' -ジメトキシ-p-キシレン249g(1.5モル)とフェノール42

14

5g(4.5モル)、メタンスルホン酸0.34gを挿入し、攪拌を行いながら140~150℃で4時間反応を行った。生成するメタノールは、順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応フェノールを減圧蒸留により除去し、一般式(111)の構造を持つ303gのフェノールアラルキル樹脂を得た。による樹脂の組成は、 $n=0$ が50.8%、 $n=1$ が24.3%、 $n=2$ が11.6%、 $n\geq 3$ が13.3%であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、168.5g/eqであった。また、軟化点は52℃であり、ICI溶融粘度(150℃)は3.8 Poiseであった。

【0028】実施例 1

合成例1において合成された β -ナフトールアラルキル樹脂85部と合成例5において合成されたフェノールジシクロペンタジエン樹脂15部を、150℃において溶融混合した。得られる混合樹脂のICI溶融粘度(150℃)は6.2 Poiseであった。この混合樹脂を合成例2において合成された β -ナフトールアラルキル樹脂のエポキシ樹脂の硬化剤として、(表1)に示す割合で配合し、その混合物を注型加工して得られる硬化物の物性を測定した。(表1)に結果を示す。

【0029】実施例 2

合成例1において合成された β -ナフトールアラルキル樹脂70部と合成例6において合成されたフェノールアラルキル樹脂30部を、150℃において溶融混合した。得られる混合樹脂のICI溶融粘度(150℃)は5.8 Poiseであった。この混合樹脂を合成例4において合成された α -ナフトールアラルキル樹脂のエポキシ樹脂の硬化剤として、(表1)に示す割合で配合し、その混合物を注型加工して得られる硬化物の物性を測定した。(表1)に結果を示す。

【0030】実施例 3

合成例3において合成された α -ナフトールアラルキル樹脂20部と合成例6において合成されたフェノールジシクロペンタジエン樹脂80部を、150℃において溶融混合した。得られる混合樹脂のICI溶融粘度(150℃)は3.8 Poiseであった。この混合樹脂を合成例2において合成された β -ナフトールアラルキル樹脂のエポキシ樹脂の硬化剤として、(表1)に示す割合で配合し、その混合物を注型加工して得られる硬化物の物性を測定した。(表1)に結果を示す。

【0031】実施例 4

合成例3において合成された α -ナフトールアラルキル樹脂50部と合成例6において合成されたフェノールアラルキル樹脂50部を、150℃において溶融混合した。得られる混合樹脂のICI溶融粘度(150℃)は4.7 Poiseであった。この混合樹脂を合成例4において合成された α -ナフトールアラルキル樹脂のエポキシ樹脂の硬化剤として、(表1)に示す割合で配合し、その混合物を注型加工して得られる硬化物の物性を

測定した。(表1)に結果を示す。

【0032】実施例 5～8

実施例1～4と同様の樹脂を用い、さらに無機充填剤、その他各種添加剤を(表2)の様な割合で配合し、その混合物を注型加工して得られる硬化物の物性を測定した。(表2)に結果を示す。

【0033】比較例 1

エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名;エピコート828、油化シェル化学製)、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(商品名;BRG #558、昭和高分子製)を用い、(表1)の様な割合で配合し、その混合物を注型加工して得られる硬化物の物性を測定した。(表1)に結果を示す。

【0034】比較例 2

比較例1における硬化剤を、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン(商品名;スミキュアS、住友化学製)に代え、同様にして得られる硬化物の物性を測定した。

(表1)に結果を示す。

【0035】比較例 3

比較例1におけるエポキシ樹脂を、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名;EOCN-102S、日本化薬製)に代え、同様にして得られる硬化物の物性を測定した。(表1)に結果を示す。

【0036】比較例 4～6

比較例1～3と同様の樹脂を用い、さらに無機充填剤、その他各種添加剤を(表2)の様な割合で配合し、その混合物を注型加工して得られる硬化物の物性を測定した。(表2)に結果を示す。

【0037】比較例 7

実施例5において、無機充填剤の配合量をエポキシ樹脂と硬化剤の総重量の80%となる様に配合し、得られる硬化物の物性を測定した。但し、全体の重量は等しくなる様に配合量を調整した。(表2)に結果を示す。

【0038】物性測定用の試験片は、樹脂混合物を用いて、フラットパッケージ型半導体装置用リードフレームの素子搭載部に、試験用素子(10mm×10mm角)を搭載した後、トランスファー成形(180℃、30kg/cm²、3min)により得た。これを試験用半導体装置として用いた。

【0039】(表1)に示される様に、本発明において得られるナフトールアラルキル樹脂のエポキシ化物とナフトールアラルキル樹脂および、フェノールージシクロペンタジエン樹脂またはフェノールアラルキル樹脂から得られる硬化物は、その耐熱性、耐湿性、機械的性質が高い水準にあり、性能のバランスがとれていると言える。これに対し、比較例1～3で示される従来のエポキシ樹脂と硬化剤の組合せから得られる硬化物は、各性能

とも劣っており、特に比較例1、2の様に、耐熱性と耐湿性は他方を犠牲にした上に得られる場合がほとんどである。

【0040】また、(表2)において無機充填剤およびその他の添加剤をも用いて得られる硬化物の物性を示した。実施例5～8および比較例4～6はそれぞれ(表1)における実施例1～4、比較例1～3に対応するものであるが、この(表2)より無機充填剤を添加することにより耐水性、機械的性質が大幅に向上することがわかる。比較例7において、無機充填剤の使用量が本発明の範囲である樹脂の総重量の100%以下であると、その効果は無いに等しいものであることがわかる。これらのことから、本発明により耐熱性、耐湿性、機械的強度等に優れ、且つ性能のバランスのとれたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【0041】(表1、2)で用いた記号、物質及び測定法を下記に示す。

・エピコート828;ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル化学製)

・EOCN-102S;オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製)

・BRG#558;フェノールノボラック樹脂(昭和高分子製)

・スミキュアS;4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン(住友化学製)

・C11Z;2-ウンデシルイミダゾール(四国ファインケミカル製)

・無機充填剤;球形溶融シリカ(ハリミックS-CO, (株)マイクロン製)

50重量部と不定型溶融シリカ(ヒューズレックスRD-8 (株)龍森製)50重量部との混合物

・シランカップリング剤;(SZ-6083, 東レダウコーニングシリコン(株)製)

・ガラス転移温度;TMA法(島津 TMA-システムDT-30で測定)

・曲げ強度、弾性率;JIS K-6911

・煮沸吸水率;100℃の沸騰水中で2時間煮沸後の重量増加を測定。

・V. P. Sテスト;試験用の半導体装置を65℃、95%の恒温恒湿槽に168時間放置した後、直ちに215℃のプロナート液(住友スリーエム(株)製、FC-70)に投入し、パッケージ樹脂にクラックが発生した半導体装置の数を数えた。

試験値を分数で示し、分子はクラックの発生した半導体装置の数、分母は試験に供した半導体装置の数である。

【0042】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
合成例 2	100		100				
合成例 4		100		100			
エピソード 828					100	←	
EOCN-102S							100
合成例 1	62.6	48.9					
合成例 3			12.2	33.0			
合成例 5	11.0		48.7				
合成例 6		21.0		33.0			
BRG#558					54.7		48.6
DDS						32.6	
C11Z	1	←	←	←	←	←	←
硬化条件 (°C/Hr)	145/3 + 180/6						
ガラス転移温度 (°C)	188	184	186	182	150	177	178
曲 強度 (kgf/mm ²)	13.5	13.7	12.8	13.8	12.8	11.4	12.2
げ 弾性率 (kgf/mm ²)	358	360	350	364	348	325	338
煮沸吸水率 (D-2/100) (%)	0.21	0.22	0.20	0.23	0.58	0.67	0.64

	配 合								合							
	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
合成例 2	100		100													298.8
合成例 4		100		100												
エポコート 828					100											
EOCN-102S															100	
合成例 1	62.6	48.9														187.
合成例 3			12.2	33.0												
合成例 5	11.0		48.7													32.9
合成例 8		21.0		33.0												
BRG#558					54.7		48.6									
DDS						32.6										
無機充填剤	70.0	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	382.2
シランカップリング剤	60	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	32.8
カルナバワックス	45	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
カーボンブラック	3	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
酸化アンチモン	10	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
硬化条件 (℃/Hr) 145/3 + 180/6																
ガラス転移温度 (℃)	188	184	186	182	150	177	178	188								
強度 (kgf/mm ²)	13.5	13.7	12.8	13.8	12.8	11.4	12.2	13.5								
弾性率 (kgf/mm ²)	1550	1565	1500	1610	1490	1340	1380	355								
煮沸吸水率 (0-2/100) (%)	0.11	0.11	0.10	0.12	0.33	0.38	0.25	0.21								
V.P.S テスト (クラック発生数)	0/20	1/20	0/20	2/20	17/20	20/20	17/20	20/20								

【0044】

【発明の効果】本発明により提供されるエポキシ樹脂組成物は、耐熱性と耐湿性に優れ、更に機械的性質、接着性、耐クラック性、作業性に優れているため、各種マトリックス樹脂として極めて有用性が高いものである。こ

のことは、特に、従来性能的に一長一短があるために使用が制限されていた半導体封止剤分野において理想的な材料を提供するものであり、その貢献するところは大きい。